

## MARKING SYSTEM

**Publication number:** JP2002519224 (T)

**Publication date:** 2002-07-02

**Inventor(s):**

**Applicant(s):**

**Classification:**

**- international:** **B41M3/00; B41M5/124; B43K19/02; B43K8/02; C09D11/00; C09D13/00; B41M3/00; B41M5/124; B43K19/00; B43K8/00; C09D11/00; C09D13/00; (IPC1-7): B41M5/124; B43K19/02; B43K8/02; C09D13/00**

**- European:** B41M3/00C

**Application number:** JP20000557960T 19990520

**Priority number(s):** US19980108526 19980701; WO1999US11207 19990520

**Also published as:**

 WO0001533 (A1)  
 US6124377 (A)  
 RU2208518 (C2)  
 MXPA00011332 (A)  
 ID23639 (A)

more >>

Abstract not available for JP 2002519224 (T)

Abstract of corresponding document: **WO 0001533 (A1)**

A marking system that advantageously minimizes messiness during use is disclosed. The marking system comprises a marking composition comprising at least one color precursor in the form of a leuco dye. A marking instrument can be utilized to store the marking composition and/or apply the marking composition to a desired substrate. The substrate is provided with a coating comprising at least one color-triggering developer. Upon application of the leuco dye to the substrate, a chromophore, and hence, color, is formed. If, however, color is inadvertently triggered on an unintended surface, thereby resulting in an unwanted stain, the stain can be readily removed.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-519224

(P2002-519224A)

(43) 公表日 平成14年7月2日(2002.7.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 4 1 M 5/124		B 4 3 K 19/02	Z 2 C 3 5 0
// B 4 3 K 8/02		C 0 9 D 13/00	2 H 0 8 5
19/02		B 4 1 M 5/12	4 J 0 3 9
C 0 9 D 13/00		B 4 3 K 8/02	F

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 52 頁)

(21) 出願番号	特願2000-557960(P2000-557960)	(71) 出願人	ビニー アンド スミス インコーポレイ ティド BINNEY & SMITH INCO PORATED アメリカ合衆国, ペンシルバニア 18044 -0431, イーストン, チャーチ レーン 1100
(86) (22) 出願日	平成11年5月20日(1999.5.20)	(72) 発明者	カイザー, リチャード ジェイ. アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18103, アレントタウン, クレスラー ロード 1082
(85) 翻訳文提出日	平成12年11月20日(2000.11.20)	(74) 代理人	弁理士 石田 敬 (外4名)
(86) 国際出願番号	PCT/US99/11207		
(87) 国際公開番号	WO00/01533		
(87) 国際公開日	平成12年1月13日(2000.1.13)		
(31) 優先権主張番号	09/108, 526		
(32) 優先日	平成10年7月1日(1998.7.1)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マーキングシステム

## (57) 【要約】

使用中の汚さを好都合に最小限にするマーキングシステムが開示されている。そのマーキングシステムは、ロイコ色素の形の少なくとも1つの色前駆体を含むマーキング組成物を含む。マーキング組成物を貯蔵し、および/又はマーキング組成物を所望の基材に適用するために、マーキング器具を使用することができる。基材には、少なくとも1つの発色用顕色剤を含むコーティングが配置される。ロイコ色素を基材に適用した際には、発色団、したがって色が形成される。しかしながら、もし意図されない表面に色が偶然に発色し、それにより不必要な汚れが生じたとしても、その汚れは容易に除去することができる。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 少なくとも1つの色前駆体を含む組成物と；

発色用顕色剤を含むコーティングを有する基材と；

前記組成物を前記基材に適用して、少なくとも1つの色マークを形成するためのマーキング器具とを含むマーキングシステム。

【請求項2】 前記組成物が、界面活性剤、酸化防止剤、緩衝剤、ハロゲン含有難燃性付与剤、およびそれらの任意の組み合わせからなる群から選ばれる少なくとも1つの添加剤を更に含む請求項1のマーキングシステム。

【請求項3】 前記組成物が、3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸、2, 2-ビス[[3[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1-オキソプロポキシ]メチル]1, 3-プロパンジイルエステル；ビタミンE；チニユビン；ブチル化ヒドロキシトルエン；ブチル化ヒドロキシアニソール；および、それらの任意の組み合わせからなる群から選ばれる少なくとも1つの酸化防止剤を含む請求項2のマーキングシステム。

【請求項4】 前記組成物が少なくとも1つの酸化防止剤を含み、且つそれが前記組成物の約1質量%（重量%）～約30質量%（重量%）の濃度で存在する請求項2のマーキングシステム。

【請求項5】 前記緩衝剤が、非水溶性の第3級アミンおよびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項2のマーキングシステム。

【請求項6】 前記非水溶性の第3級アミンが、トリブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリドデシルアミン、トリデシルアミン、トリオクチルアミン、およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項5のマーキングシステム。

【請求項7】 前記少なくとも1つの非水溶性の第3級アミンが、前記組成物の約0.0002質量%（重量%）～約1.5質量%（重量%）の濃度で存在する請求項6のマーキングシステム。

【請求項8】 前記少なくとも1つの非水溶性の第3級アミンが、前記組成物の約0.05質量%（重量%）～約1.5質量%（重量%）の濃度で存在する

請求項7のマーキングシステム。

【請求項9】 前記色前駆体が、前記組成物の約0.1質量%（重量%）～約10質量%（重量%）の濃度で存在する請求項1のマーキングシステム。

【請求項10】 前記色前駆体が、前記組成物の約0.5質量%（重量%）～約2質量%（重量%）の濃度で存在する請求項9のマーキングシステム。

【請求項11】 前記色前駆体が、少なくとも1つのロイコ色素中間体を含む請求項1のマーキングシステム。

【請求項12】 前記ロイコ色素中間体が水溶性でない請求項11のマーキングシステム。

【請求項13】 前記マーキング組成物が、約6以下の親水-親油性バランスを有する少なくとも1つの界面活性剤を含む請求項2のマーキングシステム。

【請求項14】 前記マーキング組成物が、界面活性剤ブレンドを形成する少なくとも1つの界面活性剤を含み、その界面活性剤ブレンドが約3～約6の親水-親油性バランスを有する請求項2のマーキング組成物。

【請求項15】 前記マーキング組成物が、アセチレン性ジオールベースの界面活性剤、エトキシ化アセチレン性ジオール、含水二塩基性エステルマイクロエマルジョン濃縮物、およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる少なくとも1つの界面活性剤を含む請求項2のマーキング組成物組成物。

【請求項16】 前記ロイコ色素中間体が、ジアリールフタリド色素、フルオラン色素、インドリフタリド色素、アシルリュエコアジン色素、ロイコオーラミン色素、スピロピラン色素、ローダミンラクタム色素、トリアリールメタン色素、クロメン色素、およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項11のマーキングシステム。

【請求項17】 前記ロイコ色素中間体が、スピロ（12H-ベンゾ（a）キサンテン-12, 1'（3'H）-イソベンゾフラン-3'-オン, 9-（ジエチルアミノ）、3-[ブチル-2-メチルインドール-3-イル]-3-（1-オクチル-2-メチルインドール-3-イル）-1（3H）イソベンゾフラノン、2'-フェニルアミノ-3'-メチル-6'-（ジブチルイルアミノ）-スピロ[イソベンゾフラン-1（3H）, 9'-（9H）-キサンテン]-3-オン、

置換されたフタリド、コピケム（登録商標）7 グレープ、2'-ージ（フェニルメチル）アミノ-6'-（ジエチルアミノ）スピロ（イソベンゾフラン-1（3H）, 9'-（9H）キサントン）-3-オンからなる群から選ばれる請求項11のマーキングシステム。

【請求項18】 前記マーキング組成物が、少なくとも1つの溶媒を更に含む請求項1のマーキングシステム。

【請求項19】 前記少なくとも1つの溶媒が、前記組成物の約30質量%（重量%）～約90質量%（重量%）の濃度で存在する請求項1のマーキングシステム。

【請求項20】 前記少なくとも1つの溶媒が、ジメチルアジペート、ジエチルスクシネート、ジブチルフタレート、塩素化フッ素化トルエン、およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項18のマーキングシステム。

【請求項21】 前記コーティングが更にバインダーを含む請求項1のマーキングシステム。

【請求項22】 前記バインダーが、スターチ変性ラテックスである請求項21のマーキングシステム。

【請求項23】 前記コーティングが、バインダーを架橋するための架橋剤を更に含む請求項21のマーキングシステム。

【請求項24】 前記架橋剤が、ジルコニウム塩、亜鉛塩およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項22のマーキングシステム。

【請求項25】 前記基材が、紙およびプラスチックからなる群から選ばれる材料から形成される請求項1のマーキングシステム。

【請求項26】 前記顕色剤が、ルイス酸およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項1のマーキングシステム。

【請求項27】 前記ルイス酸が、活性化クレイ、フェノール樹脂、亜鉛含有樹脂およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項26のマーキングシステム。

【請求項28】 前記ルイス酸が、亜鉛含有樹脂およびそれらの組み合わせから選ばれる請求項27のマーキングシステム。

【請求項29】 前記顕色剤が、亜鉛化されたカルボン酸樹脂を含む請求項26のマーキングシステム。

【請求項30】 前記顕色剤が、コーティングの少なくとも12質量%（重量%）の濃度で存在する請求項1のマーキングシステム。

【請求項31】 前記顕色剤が水中に分散される請求項1のマーキングシステム。

【請求項32】 前記コーティングが、中空セル形成剤を更に含む請求項1のマーキングシステム。

【請求項33】 前記中空セル形成剤が炭酸カルシウムを含む請求項32のマーキングシステム。

【請求項34】 前記コーティングが、基材表面の平方メートル当たり少なくとも約10グラムの乾燥コーティングの濃度で配置される請求項1のマーキングシステム。

【請求項35】 前記マーキング器具が、マーカー、絵筆、鉛筆、ペン、スタンプ、スタンプパッドおよびクレヨンからなる群から選ばれる請求項1のマーキングシステム。

【請求項36】 前記基材が、前記マーキング器具が前記組成物を前記基材に適用した際に破裂可能なカプセル化された溶媒を更に含む請求項1のマーキングシステム。

【請求項37】 前記色マークが、 $\Delta E$ により定義される織物退色性（fugitivity）を示し、その $\Delta E$ が約5以下である請求項1のマーキングシステム。

【請求項38】 前記色マークが、 $\Delta E$ により定義される織物退色性を示し、その $\Delta E$ が約3以下である請求項37のマーキングシステム。

【請求項39】 前記マーキング組成物が、少なくとも1つの色素ブロkkerを更に含む請求項1のマーキングシステム。

【請求項40】 前記少なくとも1つの色素ブロkkerが、ノボラックエポキシおよびタンニン酸からなる群から選ばれる請求項39のマーキングシステム。

【請求項41】 前記少なくとも1つの色素ブロkkerが、マーキング組成

物の約0.5質量%（重量%）～約15質量%（重量%）の濃度で存在する請求項39のマーキング組成物。

【請求項42】 前記マーキング組成物が、トリスノニルフォニルホスファイト、臭素化塩素化オレフィン、およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる少なくとも1つのハロゲン含有難燃性付与剤を含む請求項2のマーキングシステム。

【請求項43】 前記コーティングが、少なくとも1つの可塑剤を更に含む請求項1のマーキングシステム。

【請求項44】 前記可塑剤が、サイトレートエステル、ジブチルフタレート、およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項43のマーキングシステム。

【請求項45】 前記基材が、少なくとも1つの可塑剤がマイクロカプセル中に組み込まれたマイクロカプセルを更に含む請求項43のマーキングシステム。

。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**発明の分野**【0002】**

本発明は、一般にマーキングまたは着色 (coloring) 材料に関する。特に、本発明は、子供のために特に有用であることが予想されるように、迷える着色マークの意図されない表面への出現を抑制するマーキングシステムに関する。

発明の背景**【0003】**

アートワークが子供のために重要な発達ツールとして考えられることは周知である。例えば、ペイントおよびマーカー等のマーキング材料が、彼らの創造力およびイマジネーションを刺激するために、描き、ペイントし、および着色する目的のために子供に与えられる。もちろん、従来のマーキング材料における重大な欠点は、使用中にそれらが非常に汚く (messy) なる傾向があるということである。実際に、カーペットおよび家具等の家庭用物品品、並びに皮膚および衣類がマーキング材料によって汚されるであろうという可能性のため、親は、しばしば子供によるマーキング材料の使用を制限する。

**【0004】**

公知のマーキング材料の固有の汚さは、望ましくない汚れが、通常は除去することが極めて困難であるという事実によって更に悪くなる。これに関して、皮膚および衣類の上に永続性の汚れを残す傾向は、幼児によって用いられる大部分の着色器具に固有の、最も異議ある性質の1つである。したがって、着色を減らすか、または除去するために、これらの器具の生産者によって多くの努力が、長年にわたって費やされて来た。これは、むしろ多数のいわゆる「洗濯が効く」 (washable) マーカーの提供によって証明されたが、それは綿密な検査により、子供の衣類において典型的に使用される織物からは非常に貧弱にしか除去されないことが判明した。

**【0005】**

例えば、ヨーロッパ特許公表 (Publication) 第0017889号は、化学的

着色反応に基づく筆記システムを提供するための先行技術アプローチを記述している。しかしながら、ヨーロッパ特許公表第0017889号に記述された処方、それらが有毒であり、且つ色素が水溶液から迅速に沈殿することが望ましくないために、不満足である。加えて、このアプローチの下で開示された材料を用いる際に、時期尚早の着色の開始は特に重大な問題である。更に、ヨーロッパ特許公表第0017889号で開示された処方は、除去することが非常に困難であり、本質的に洗濯が効かない非常に濃厚な (heavy) 汚れを発現させる。

#### 【0006】

したがって、家庭用物品または他の意図されない表面上への使用中の偶然的 (inadvertent) 汚れの形成を抑制するマーキングシステムに対するニーズが存在すると認められる。特に、家庭用物品または他の意図されない表面に対して実質的に非汚染性であるのみならず、非毒性で、作製および使用が簡単で、化学的に安定で、且つ種々の色を迅速に生成できるマーキングシステムに対するニーズが存在する。任意の不必要な汚れを洗濯によって容易に除去することができるマーキングシステムに対するニーズが存在することも認められる。本発明の目的は、これらのニーズを満足するマーキングシステムを提供することにある。本発明のこれらおよび他の目的および利点、並びに追加の発明的特徴は、ここで与えられる発明の記述から明らかであろう。

#### 発明の簡単な概要

#### 【0007】

本発明は、少なくとも1つのロイコ色素 (dye) 中間色前駆体を含むマーキング器具 (instrument) と、処理された表面を含む基材とを含むマーキングシステムを提供する。基材の処理された表面上にマーキング器具で書くことにより、マーキング器具のロイコ色素中間体の選択された色に対応して、基材上に色が生成される。皮膚、衣類、カーペット、壁または他の家庭の表面等の、処理された表面以外の表面と、マーキング器具とを接触させることによって、殆どまたは全く色マークが発現されない。マーキング器具は、マーカー、鉛筆、クレヨン、その他、またはペイントをも含む多数の異なる形にすることができる。例えば、界面活性剤、酸化防止剤、緩衝剤 (buffer)、色素ブロkkerおよび／又はハロゲ

ン含有難燃性付与剤 (flame retardant) 等の1つ以上の添加剤を、マーキング組成物中に含ませることができる。

#### 【0008】

基材の処理された表面は、発色開始 (color-triggering) 用の顕色剤を含むコーティングを有する。顕色剤は、色前駆体と化学的に作用して、発色団を生成し、基材上に可視的な色を与える。コーティングは、コーティング成分を基材上に保持するためのバインダーをも含むことができる。

#### 【0009】

好都合なことに、子供または他のユーザーが処理された基材表面にマーキング組成物を適用すると、本発明に従って、明るく力強く (bold) 鮮明な色が基材上に形成される。その色は、基材から容易には転写 (transfer) しない。もし子供が彼または彼女の皮膚、衣服その他の意図されない表面に書いても、本発明は色マークの発現を抑制する。しかしながら、もし家庭の表面または他の意図されない表面上に望まれない汚れが発現したとしても、このような汚れは、洗濯することにより、本発明に従って容易に除去できる。

#### 態様の詳細な説明

#### 【0010】

本発明に従って、マーキング組成物は、少なくとも1つの色前駆体、特にロイコ色素を含む。基材上に配置されたコーティング中に与えられた発色開始用顕色剤と反応するまでは、ロイコ色素は無色のままである。

#### 【0011】

マーキング組成物は、特別にコートされた基材にマーキング器具によって適用される。マーキング器具は、マーカー、鉛筆、クレヨン、スタンプ、スタンプパッド、ペンその他を含む。加えて、マーキング組成物は、ペイントの形であってもよく、従って絵筆によって適用することができる。

#### 【0012】

マーキング組成物は、好ましくは、例えば、界面活性剤、酸化防止剤、緩衝剤 (例えば、非水溶性の第3級アミン等)、色素ブロッカーおよびハロゲン含有難燃性付与剤等の1つ以上の添加剤を含むこともできる。本発明の所望の特性が維

持できる限り、添加剤は任意の有効量で使用する事ができる。

### 【0013】

色前駆体は、少なくとも1つのロイコ色素中間体を含む。ロイコ色素中間体は、酸化および／又は酸性環境に鋭敏である。適当なロイコ色素の例は、これらに限定されないが、ジアリールフタリド色素、フルオラン (fluoran) 色素、インドリフタリド色素、アシルリュエコアジン (luecoazine) 色素、ロイコオーラミン (auramine) 色素、スピロピラン色素、ローダミンラクタム色素、トリアリールメタン色素、およびクロメン (chromene) 色素を含む。好ましいロイコ色素の例は、これらに限定されないが、スピロ (12H-ベンゾ (a) キサンテン-12, 1' (3' H) -イソベンゾフラン-3'-オン, 9-(ジエチルアミノ) (コピケム (COPIKEM; 登録商標) 747等)、3-[ブチル-2-メチルインドール-3-イル]-3-(1-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)-1(3H) イソベンゾフラノン (コピケム (登録商標) 35マゼンタ等)、2'-フェニルアミノ-3'-メチル-6'-(ジブチルアミノ) スピロ [イソベンゾフラン-1(3H), 9'-(9H)-キサンテン]-3-オン (コピケム (登録商標) 34ブラック等)、置換されたフタリド (コピケム (登録商標) 14オレンジ等)、例えばコピケム (登録商標) 7グレープ、2'-ジ (フェニルメチル) アミノ-6' (ジエチルアミノ) スピロ (イソベンゾフラン-1(3H), 9'-(9H) キサンテン)-3-オン (コピケム (登録商標) 5グリーン等) を含む。コピケム (登録商標) 商標で称される製品は、オハイオ州シンシナティのヒルトンデイベイス会社から商業的に入手可能である。

### 【0014】

ロイコ色素中間体は、好ましくはマーキング組成物の約0.5質量% (重量%) ~約6質量% (重量%) の濃度で存在する。例えば、ロイコ色素中間体は、その組成物の約0.5質量% (重量%) ~約2質量% (重量%) の濃度で存在してもよい。しかしながら、いくつかのロイコ色素中間体は、特に組み合わせで、より高濃度で与えることができる。例として、個々が組成物の約2質量% (重量%) の濃度である3つの異なる黒いロイコ色素の組み合わせを利用することによって、黒発色団を得ることができる。

## 【0015】

ロイコ色素中間体は望ましく液体媒体に導入され、それはキャリアまたはビヒクルとして用いられる。好ましくは、色前駆体は溶媒中に溶解される。溶媒（または溶媒の組み合わせ）は、好ましくは、実質的に光学的に透明で、発色開始用顕色剤と反応された際に、可溶化された色素が良好な色を形成するように選ばれる（すなわち、色発色が生じた後に最終的に、視覚観察に基づく良好な色形成が起こるように、溶媒はロイコ色素の十分な濃度を可溶化すべきである）。更に、ロイコ色素は、時間が経っても（over time）室温で溶液から沈殿すべきでない。当業者は、凍結－融解サイクルを利用することによって、色素の沈殿する傾向をテストできることを認めるであろう。例えば、約4～5回の凍結－融解サイクルに供されるとき、色素は溶液から沈殿すべきでない。加えて、本発明にとって特に好ましいように、キャピラリシステムにおける適用に適するために、溶媒は好ましく約12 mPa・s（約12センチポアズ）以下（より好ましくは10 mPa・s（10センチポアズ）以下）の粘度を有する。溶媒は、無毒性および不燃性（例えば約138℃（280°F）より上の引火点）であるべきであり、それゆえに、低い揮発性を示すべきである。加えて、溶媒は実質的に無臭性であるべきである。厳密に例として、例えば、色前駆体を運ぶための溶媒は、ジメチルアジペート、ジエチルスクシネート、ジブチルフタレート、塩素化およびフッ素化されたトルエン、例えばパラクロロベンゾトリフルオリド（例えば、テキサス州ダラスのオクシデンタルケミカル社から商業的に入手可能なオクソール（OXSO L；登録商標）100）またはそれらの組み合わせから選ぶことができる。それが防虫剤様の臭気を示す傾向がある以外は、オクソール（登録商標）100が多くの特長で特に好ましい溶媒であり、したがって、好ましさはいくぶん低いと考えられることに注意すべきである。しかしながら、臭気を減らすために臭気マスクを利用することができる。溶媒は、マーキング組成物の約30質量%（重量%）～約90質量%（重量%）の濃度で存在することが好ましく、より好ましくはマーキング組成物の約55質量%（重量%）～約75質量%（重量%）の範囲の濃度である。

## 【0016】

少なくとも1つの緩衝剤（例えば前記のアミン）は、色素の時期尚早の酸性化を抑制するために、マーキング組成物に含まれることが好ましい。この点については、いくつかの溶媒および基材は、所望の色であるが時期尚早の色形成を開始させる可能性がある酸官能性を含む。例えば、綿織物および洗濯洗剤（detergent）は、発色団の形成を開始することができる脂肪酸および／又は双性イオンを含む可能性がある。応えて、アミンは組成物の溶液を緩衝する用途の広い手段を与える。最も好ましい緩衝剤は、蒸発せず、且つ恐らく基材を濯ぐことによる等の色素の除去の前に織物から洗い出されない非揮発性アミンである。この目的のため、緩衝剤が殆どまたは全く水溶性を示さず、比較的高い沸点（例えば100℃以上）を有することは重要である。この点については、さもないと緩衝剤が、例えば洗濯機で洗剤に晒されると「洗い落とされる」可能性があるため、水溶性を最小限にすることは重要である。洗剤がしばしば酸部分を含むため、水中にある間に実際に織物上で色が発現する可能性がある。例えば、緩衝剤の分子量が低過ぎるならば、緩衝剤はエマルジョン化して好ましくないことに洗い落とされる可能性がある。加えて、沸点が低過ぎるならば、約80～85℃の温度で一般に動作する衣服乾燥機中で、緩衝剤が蒸発により除去される可能性がある。

#### 【0017】

アミンは、組成物の約0.0002質量%（重量%）程度に低い濃度で効果的でありえる。好ましくは、アミンは組成物の約0.05質量%（重量%）～約1.50質量%（重量%）の濃度で存在する。アミンは、例えばトリブチルアミン、トリドデシルアミン、アミンはジメチルピペルドン（piperdone；DMPD）、ジシクロヘキシルアミン（DCHA）、4，4'-メチレンビスシクロヘキサンアミン、ジアザビシクロ（5.4.0）ウンデケー7-エン-1，8、混合されたポリシクロ脂肪族アミン、テトラメチルプロピレンジアミン、1，3-ジアミノプロパン、1，7-ジアミノヘプタン、1，8-ジアミノオクタン、1，9-ジアミノデラン（delane）、1，12-ジアミノドデカン、オクタデシルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン、ジェファーマミン（Jeffamine）D-230、ジェファーマミンXTJ-502、ジェファーマミンXTJ-504、ジェファーマミンXTJ-510、ジェファーマミンT-5000、トリブチルアミン、トリオ

クチルアミン、またはそれらの組み合わせから選ぶことができる。ジェファーマイン製品は、ハンツマン (Huntsman) 社から商業的に入手可能である点に注意すべきである。第1級、第2級、第3級および第4級アミンを選ぶことができるが、第3級アミン (例えばトリブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン等)、および、それらの組み合わせが最も良く作用し、一般に毒性の最も低い順序を示す。

#### 【0018】

マーキング組成物は、色素の時期尚早の酸化を防ぐために、好ましくは少なくとも1つの酸化防止剤を有する。色素が酸素の雰囲気中に晒される (bathed) 限り、一旦それらが溶液中にあるならば、(干渉なしでは) マーカーまたは他のマーキング器具での貯蔵等の間に、それらが結局は酸化する可能性がある。それが好ましくなる前に、発色団生成を防ぐために、酸化防止剤がしたがって与えられる。適当な酸化防止剤の例は、これらに制限されないが、ビタミンE、チニユビン (Tinuvin; チバガイギーから商業的に入手可能)、3, 5-ビス (1, 1-ジメチルエチル) - 4-ヒドロキシベンゼンプロパン (propanoic) 酸、2, 2-ビス [[3- [3, 5-ビス (1, 1-ジメチルエチル) - 4-ヒドロキシフェニル] - 1-オキソプロポキシ] メチル] 1, 3-プロパンジイルエステル (チバからイルガノックス (Irganox) 1010として商業的に入手可能)、イルガノックス 1076 (チバから商業的に入手可能)、ブチル化ヒドロキシトルエン (BHT)、ブチル化ヒドロキシアニソール (BHA)、例えば、tert-ブチルヒドロキノン (TBHQ)、およびそれらの組み合わせを含む。好ましくは、酸化防止剤は実質的に水不溶性 (洗い落としを避けるため) であって、且つ熱に晒されるとき揮発性でない。揮発に関しては、衣服乾燥機を操作する際に典型的に見いだされる温度 (約80~85℃の温度等) での揮発および蒸発に対して、酸化防止剤が抵抗性を有することが好ましい。マーキング組成物中に配置される酸化防止剤の量は、特定の酸化防止剤の化学に従い変化できる。例えば、ビタミンEは、マーキング組成物の約5質量% (重量%) のレベル以上で適当である。他の酸化防止剤 (例えばチニユビン) は、より低い濃度 (例えば恐らくマーキング組成物の約2質量% (重量%)) で良好に作用する。加えて、発色の色あせ

を抑制するために、紫外吸収性材料を加えてもよい。チニユビンは、この点についてもは有用である。

#### 【0019】

任意の効果的な量における界面活性剤も、本発明の好ましいマーキング組成物において有用である。適当な界面活性剤の例は、例えば、アセチレン性 (acetylinic) ジオールベースの化合物、例えば、2-エチルヘキサノール溶媒中のテトラメチルデシネジオール (decynediol) (エアプロダクツ社から商業的に入手可能なスルフィノール (Surfynol) 104A等)、エトキシ化アセチレン性ジオール (エアプロダクツ社から商業的に入手可能なダイノール604等)、ウィトコネート (Witconate) P-1059、ウィトコアミド (Witcoamide) 511、ウィトコアミド5138、スルフィノールCT-71、スルフィノールCT-111、スルフィノールCT-131、スルフィノールTG、DBEマイクロエマルジョン (Microemulsion)、フルオラッド (Fluorad) FC-431、フルオラッドFC-430、スルフィノール104A、ダイノール604およびそれらの組み合わせ等を含む。Witco製品はウィトコ社 (Witco Corporation) から商業的に入手可能であり、フルオラッド製品は、3M社から商業的に入手可能である点に注意すべきである。好ましくは、界面活性剤はマーキング組成物の約1質量% (重量%) ~ 約30質量% (重量%) の濃度で与えられる。洗濯される際に織物上での色素の再析出防止剤として作用するため、および色素溶解性を改善するために、組成物の粘度および表面張力等の性質を修正するために、界面活性剤が配置される。好ましくは、界面活性剤または組み合わされた界面活性剤は、約6以下、より好ましくは約3~約6の親水-親油性バランススコアを有する。この点については、親水-親油性バランス (HLB) が0から14の範囲のスケールの評価である点に注意すべきである。スコアは、界面活性剤の相対的な親油性および親水性を同定する。約3~約6のHLBスコアを有する界面活性剤は、それらの界面活性剤が親水性であるより、より疎水性であるため最も好ましく、それゆえに、水中より、より多く溶媒中に可溶であるが、未だ水にも部分的に可溶である。有利なことに、界面活性剤を混合するときでも、所望のHLB評価は達成できる。例えば、スルフィノールTGは、単独で使用するためにあまりに高

いHLBを有する。しかしながら、スルフィノールTGは、遙かに低いHLBを有する界面活性剤と組み合わせて、それらの組み合わせ界面活性剤が約3～6の範囲内に入る最も望ましいHLBを有することができる。このように、好ましい界面活性剤は、色素溶解性を高めさせ、織物の汚れを避けるために織物からなお洗浄させる。

#### 【0020】

水に関して、水のインクルージョンを高めるために、二塩基エステルマイクロエマルジョン濃縮物（例えばデュポン社から入手可能な二塩基エステルマイクロエマルジョン濃縮物）が利用できる。この点については、時期尚早の発色の可能性のため、水はシステムにおいて典型的には望ましくない。水がルイス酸のように作用して、偶然の発色を開始する可能性があると考えられる。しかしながら、マーキング組成物において色素を可溶化するために用いられるいくつかの溶媒は、干渉なしに「攻撃」する（すなわち、基材コーティングにおいて、顕色剤または発現された色を溶解する）可能性がある。その結果、発現された色が、望ましくないことに皮膚、衣類または家庭用表面へ転写する可能性がある。このような顕色剤攻撃性の溶媒を使用するとき、例えばマイクロエマルジョン濃縮物による水のインクルージョンは、有益に、この発現された色の望ましくない転写に対する「バリア」を与える。特に、水が急速に蒸発する（flashes off）（例えば、ほんの秒または数秒後）まで、水は、溶媒がコーティング組成物と反応するのを妨げる。この遅延は、色転写または「ピックアップ」を十分に防ぐ。更に、水の存在による時期尚早の着色を防ぐために、好ましくは水溶性アミン等の緩衝剤で前もって水を中和できる。

#### 【0021】

従来のタイプのハロゲン含有難燃性付与剤は、本発明のマーキング組成物中に所望により使用できる。ハロゲン含有難燃性付与剤の適当な例は、トリスノニルフォニル（phonyl）ホスファイト（例えば、オハイオ州ドーバーのドーバーケミカル社から商業的に入手可能なドーバーフォス（DOVERPHOS）4（登録商標））、液体の臭素化、塩素化オレフィン（例えば、オハイオ州ドーバーのドーバーケミカル社から商業的に入手可能なドーバーガード（DOVERGUARD）8426）、お

およびそれらの組み合わせを含む。それらがマーカ―およびマーキング器具において見い出されるプラスチック等の特に関連する (associated) 材料の引火 (ignition) を防ぐため、ハロゲン含有難燃性付与剤は特に好ましい。約 280° F (約 137°C) 未満の引火点を有する溶媒を使用するマーキング組成物において、ハロゲン含有難燃性付与剤は更に有用である。更に、色素可溶化剤として役に立つという付加された利益を、ハロゲン含有難燃性付与剤がしばしば与える可能性があることが見出された。したがって、ハロゲン含有難燃性付与剤の濃度は、好ましくはマーキング組成物中の溶媒の約 25 質量% (重量%) ~ 約 100 質量% (重量%) の範囲である。

#### 【0022】

加えて、マーキング組成物は、好ましくは、例えばノボラックエポキシ、タンニン酸、およびそれらの任意の組み合わせ等の少なくとも1つの色素ブロッカーをも含むことができる。色素ブロッカーは、マーキング組成物中へのインクルージョンのために選ばれた前記の適当な溶媒等の有機溶媒中に可溶なことが好ましい。有利なことに、高温で操作される洗濯機、および高温で操作される衣服乾燥機で典型的に遭遇するように、特に繊維物が高温に晒された際に、色素ブロッカーは繊維物上の発色を防止または抑制する。好ましくは、色素ブロッカーは、マーキング組成物の約 0.5 質量% (重量%) から、マーキング組成物の約 15 質量% (重量%) までの濃度で与えられる。最も好ましくは、色素ブロッカーは、マーキング組成物の約 0.5 質量% (重量%) ~ 約 3 質量% (重量%) の濃度で与えられる。

#### 【0023】

重要なことに、基材コーティングは発色用顕色剤を含み、それは力強く鮮明な色を示す発色団含有色素へ、色前駆体を変換させるための化学的活性剤または開始剤として役に立つ。色前駆体がロイコ色素中間体であるとき、発色用顕色剤はルイス酸である。本発明の発色用顕色剤としての使用に最も好ましいルイス酸は、亜鉛含有樹脂である。それらの比較的遅い反応速度のため、活性化クレ―およびフェノール樹脂の好ましさはより低い。加えて、クレ―およびフェノール樹脂は、好ましくないことに水溶性である色形成複合体を形成する。水が次いでコー

ティングから色マークを除去するため、この水溶性は問題である。亜鉛含有顕色剤の使用によって形成されるマークの色複合体は、水感受性がより低く、したがって、色が紙から除去されにくくなり、潜在的に非汚染性とされる。最も好ましくは、特に好ましい発色用顕色剤は、コーティング中に分散された亜鉛化 (zincated) カルボン酸樹脂である。例えば、亜鉛はルイス酸として作用して、色素分子の転位を生じさせ、それにより所望の発色団を生成させる。特に、発色用顕色剤がロイコ色素中間体と反応して高度に共役された化合物を形成し、それにより強い色の発色団を生成させるとき、発色が起こる。発色用顕色剤は、色のための所望の強度を達成するために、コーティングの少なくとも約12質量% (重量%) の濃度で存在する。約12%未満の発色用顕色剤のレベルは利用可能であるが、より弱い色の発現を生ずる。

#### 【0024】

顕色剤は、好ましくは水中に分散される。コーティングは好ましくは、例えば、炭酸カルシウム等の中空セル形成剤を与えられる。炭酸カルシウムは、それがコーティング中で中空セルを形成するように、正確に幾何学的に形成される。中空セルは、キャピラリ作用により機能する。特に、炭酸カルシウムは、発色したインクの汚れ (smearing) を防ぐために、基材中およびこれを横切るインク浸透を防ぐために、発色したインクをセル中に保持するように設計されている。マーキング組成物溶媒が不揮発性で、且つ他にもミセル中でも保持されないならば、溶媒は紙を横切って流れて、それとともに発色団を運ぶであろう。この結果、色像は、ぼやけて不明瞭になる。揮発性溶媒がマーキング組成物で利用される場合には、溶媒が基材から蒸発して、それにより、色素発色団を基材上に固着したままにする傾向を有することができるため、例えば、炭酸カルシウム等の中空セル形成種が必要とされなくなる。例として、非制限的に、中空セル形成剤は、好ましくはコーティング組成物の約20質量% (重量%) ~約55質量% (重量%)、より好ましくはコーティング組成物の約35質量% (重量%) ~約40質量% (重量%) の濃度で存在することができる。

#### 【0025】

炭酸カルシウムおよび他の固体の成分は例えば、例えばスターチ変性ラテック

ス等の、少なくとも1つのバインダーによって基材上に保持される。恐らく、フィルムの強度を高めるための亜鉛またはジルコニウム塩により、そのラテックスを架橋することができる。例えば、コーティングが乾燥した後、特に熱を加えることによって架橋が起こる。好ましくは、コーティングは、基材の平方メートル当たり、少なくとも約10グラムの乾燥コーティング濃度で基材上に配置することができる。それらが一般により弱い色を形成するため、コーティング配置のより低い比は好ましくない。特に好ましい基材は、穀類パッケージングおよび他の耐溶媒性を必要とする印刷用途のもの等のバリア特性を有する紙を含む。しかしながら、基材は任意の種類の材料から形成できる。このように、他の基材、特に紙および／又はプラスチックから形成されるものが考慮され、本発明により包含される。

#### 【0026】

コーティングおよびロイコ色素の間の反応性を強化するため、特にマーキング組成物がワックスクレヨンに組み込まれるとき、液体可塑剤（例えば非揮発性溶媒）をコーティングに組み込むことができる。水がコーティングから蒸発し、マーキング組成物がその後コーティング組成物に適用された際に、液体可塑剤は、ロイコ色素がより迅速にコーティングに浸透するための機能を容易にでき、それにより、より速い色形成反応を生ずる。したがって、可塑剤は反応性を増大させる（例えば、10倍に）。可塑剤の例は、これらに制限されないが、ジブチルフタレートおよびサイトレートエステル（例えばサイトロフレックス（Citroflex）A4）を含む。加えて、吸油増強剤（例えば珪藻土等）を、コーティング組成物中に含ませることができる。

#### 【0027】

あるいは、その上に書かれるとき、好ましいように破裂するカプセル化された溶媒を、コーティングに取り入れてもよい。それが発色の速度を増大させて、反応を可視的な速度で進行させるため、溶媒は好ましい。例えば、マーキング器具がワックスクレヨンの形である場合に、カプセル化された溶媒の使用は特に好ましい。この点については、ワックスが貧弱な電子伝達媒体であると認められる。従って、溶媒は反応を可視的な速度で進行させる。可塑剤は、特にカプセル化さ

れた溶媒におけるインクルージョンのために好ましい。有利なことに、本発明のマーキングシステムは、発色用顕色剤分子を含むコーティングを有する基材以外の全ての表面に対して、実質的に非汚染性である。

#### 【0028】

重要なことに、ロイコ色素色前駆体およびルイス酸発色用顕色剤から形成される色マークは、意図されない表面上の色マークで形成された場合に、洗濯が効く。この点については、本発明が意図されない表面の色マークの形成を抑制する一方で、色マークはいくつかの環境で偶然に形成される可能性がある。例えば、洗濯洗剤は、酸性および塩基性にすると同時に汚れ除去を容易にするように設計された双性イオンを含む。洗濯機で服を洗濯する際に一般に用いられる最も慣用の洗濯洗剤による洗濯の間、ロイコ色素でマークされた織物上で、洗濯洗剤中の酸が発色を起こす可能性がある。加えて、綿等の多くの織物は、典型的には、衣服乾燥機で見い出されているように、熱に晒されるとき特に、ロイコ色素による発色を開始する可能性がある天然脂肪酸を含む。この点については、加熱は色の形成を加速する可能性がある。本発明は色の形成を抑制するが、色が形成されたならば、それらの意図されないマークは洗濯が効く。ここに記述される添加剤のパッケージは、洗濯適性を与える。特に、形成された色マークは、好ましくは5以下、より好ましくは3以下の（以下に記述されるような） $\Delta E$ を示す。

#### 【0029】

以下の例により本発明を更に説明するが、如何なる方法であってもその範囲を制限すると解釈されるべきではない。量は、組成物全体の質量パーセント（重量％）である。

#### 【0030】

本発明のロイコ色素中間体を含むマーキング組成物の例は、例1～8で与えられる。成分は、それらが列挙される順で添加される。それらの成分は、組成物が透明になるまで、約90℃へ加熱しつつ混合される。個々のマーキング組成物は、発色用顕色剤に晒された際に明るい、鮮明な色を形成する。

#### 【0031】

例1～8は、本発明の処方法の洗濯適性をも説明する。この点において、 $\Delta E$ 値

として記述された織物の退色性データは、分光光度計で測定できる。測定した $\Delta E$ 値は、以下のように視覚観察に対応する：

【0032】

【表1】

$\Delta E = 2.2$ まで	可視的汚れなし
$\Delta E = 2.20 - 2.90$	トレース
$\Delta E = 2.90 - 4.90$	軽微 (slight)
$\Delta E = 4.90 - 6.40$	中位 (moderate)
$\Delta E = 6.40$ 超	強 (heavy)

例1～8において、織物の上へ組成物をマークした後に、洗濯適性（ $\Delta E$ による）をテストした。織物を、次いで「暖かい」（warm）洗濯にセットした洗濯機において洗濯に供し、次いで「熱い」（hot）セッティングの衣服乾燥機において乾燥に供した。次いで、洗濯適性をテストし、評価した。

【0033】

【表2】

## 例 1 - ブラウン

成分	重量%
ジメチルアジペート (溶媒)	62.50
イルガノックス (Irganox) 1010 (酸化防止剤)	10.00
トリデシルアミン (パッファ)	0.25
トリヘキシルアミン (パッファ)	0.25
スルフィノール (Surfynol) 104A (界面活性剤)	10.00
ダイノール (Dynol) 604 (界面活性剤)	15.00
保土ヶ谷グリーンDCF (色前駆体)	0.50
保土ヶ谷オレンジDCF (色前駆体)	1.50
計	100.00
ΔE 洗浄値	2.41

【0034】

【表3】

## 例２－レッド

成分	重量%
ジメチルアジペート（溶媒）	62.90
イルガノックス1010（酸化防止剤）	10.00
トリデシルアミン（バフファ）	0.25
トリヘキシルアミン（バフファ）	0.25
スルフィノール104A（界面活性剤）	10.00
ダイノール604（界面活性剤）	15.00
保土ヶ谷オレンジDCF（色前駆体）	1.52
コピケム（登録商標）7グレープ（色前駆体）	0.08
計	100.00
ΔE洗浄値	3.41

## 例３－ブルー

成分	重量%
ジメチルアジペート（溶媒）	62.74
イルガノックス1010（酸化防止剤）	10.00
トリデシルアミン（バフファ）	0.25
トリヘキシルアミン（バフファ）	0.25
スルフィノール104A（界面活性剤）	10.00
ダイノール604（界面活性剤）	15.00
保土ヶ谷ブルーNC-1（色前駆体）	1.76
計	100.00
ΔE洗浄値	0.82

【0035】

【表4】

## 例4-オレンジ

成分	重量%
ジメチルアジペート (溶媒)	63.00
イルガノックス1010 (酸化防止剤)	10.00
トリデシルアミン (バフファ)	0.25
トリヘキシルアミン (バフファ)	0.25
スルフィノール104A (界面活性剤)	10.00
ダイノール604 (界面活性剤)	15.00
保土ヶ谷オレンジDCF (色前駆体)	1.50
計	100.00
ΔE洗浄値	2.51

## 例5-グリーン

成分	重量%
ジメチルアジペート (溶媒)	58.40
イルガノックス1010 (酸化防止剤)	15.00
トリヘキシルアミン (バフファ)	0.30
トリデシルアミン (バフファ)	0.30
スルフィノール104A (界面活性剤)	10.00
ダイノール604 (界面活性剤)	15.00
保土ヶ谷グリーンDCF (色前駆体)	1.00
計	100.00
ΔE洗浄値	3.09

【0036】

【表5】

## 例6-ブラック

成分	重量%
ジメチルアジペート（溶媒）	57.90
イルガノックス1010（酸化防止剤）	15.00
トリヘキシルアミン（バッファ）	0.3
トリデシルアミン（バッファ）	0.3
スルフィノール104A（界面活性剤）	10.00
ダイノール604（界面活性剤）	15.00
コピケム（Copikem）#34ブラック（色前駆体）	0.5
コピケム#4ブラック（色前駆体）	0.5
保土ヶ谷NC-ブラック-1（色前駆体）	0.5
計	100.00
ΔE洗浄値	2.47

## 例7-パープル

成分	重量%
ジメチルアジペート（溶媒）	58.90
イルガノックス1010（酸化防止剤）	15.00
トリヘキシルアミン（バッファ）	0.3
トリデシルアミン（バッファ）	0.3
スルフィノール104A（界面活性剤）	10.00
ダイノール604（界面活性剤）	15.00
コピケム#7グレープ（色前駆体）	0.5
計	100.00
ΔE洗浄値	2.1

【0037】

【表6】

## 例 8 - イエロー

成分	重量%
ジメチルアジペート（溶媒）	57.56
イルガノックス1010（酸化防止剤）	15.00
トリヘキシルアミン（パフファ）	0.1
トリデシルアミン（パフファ）	0.1
スルフィノール104A（界面活性剤）	10.00
ダイノール604（界面活性剤）	15.00
コピケム#37イエロー（色前駆体）	0.24
チバペルガスクリプト（Pergascript）イエロー I-3R（色前駆体）	2.00
計	100.00
ΔE洗浄値	2.47

## 【0038】

例9は、色素ブロッカー、特にノボラックエポキシ色素ブロッカー（シェルケミカル社からエポン（Epon）825として商業的に入手可能）の使用を含む本発明のマーキング組成物のための典型的な処方を与える。「熱い」洗濯にセットした洗濯機における使用、およびこれに続く「熱い」セッティングの衣服乾燥機において熱に晒した後の単層織物について、その処方の洗濯適性をテストした。

## 【0039】

## 【表7】

例 9

成分	量 (グラム)
ジメチルアジペート (溶媒)	91.61
エポン (Epon) 825 (色素ブロッカー)	0.20
イルガノックス1010 (酸化防止剤)	3.00
トリヘキシルアミン (バッファ)	0.03
トリデシルアミン (バッファ)	0.03
スルフィノール104A (界面活性剤)	2.00
ダイノール604 (界面活性剤)	3.00
コピケム7グレープ (色前駆体)	0.13
ΔE 洗浄値	2.80

例10は、基材コーティングのために利用できる典型的な組成物を説明する。

【0040】

【表8】

例10-コーティング組成物

材料	説明	量(グラム)	パーセント
水	水道水	39	6.03
アルバグロス (Albagloss) S スラリー	炭酸カルシウム ディスパージョン	150	23.20
AMP95	イソプロパノール アミン	3	0.46
ソルビトール	可塑剤	12	1.66
セライト281	ケイソウ土	50	7.73
アルバグロス S スラリー	炭酸カルシウム スラリー	183	26.31
HRJ10802	亜鉛化 (zincated) 樹脂	166	25.68
ペンサイズ (Pennsize) 630	スターチ変性SBR ラテックス	40	6.19
バコート (Bacote) 120	有機ジルコニウム 架橋剤	0.5	0.46
FC120	フルオロカーボン 界面活性剤	646.5	100.00
合計重量		646.5	100.00

## 【0041】

例10で記述されたコーティング組成物を作製する際に、水道水、アルバグロス (Albagloss) Sスラリー (炭酸カルシウムディスパージョン)、AMP95 およびソルビトールを、低速で稼働するミクサー中で混合する。ミクサー速度を増大させつつ、次いでセライト281を加える。ミクサー速度を、分散速度で10分間維持する。次いでその混合物を、より大きい混合タンクにポンプで送り込む。アルバグロス Sスラリー (炭酸カルシウムスラリー)、HRJ 10802、ペンサイズ (Pennsize) 630、バコート (Bacote) 120およびFC120

を次いで加えて、15分間充分に混合する。

【0042】

例11～12は、比較例として与えられる。例11～12で利用した処方は、表IおよびIIに示されるように、ヨーロッパ特許第0017889号に記述された典型的な処方である。

【0043】

【表9】

表 I

	配合（グラムでの量）			
	パープル	イエロー	ブルー	オレンジ
ジペンテン（溶媒）	9.00	9.00	9.00	9.00
コピケム（登録商標）7 グレープ（色前駆体）	0.50	—	—	—
チバペルガスクリプト イエローI-3R（色前駆体）	—	0.50	—	—
保土ヶ谷オレンジDCF （色前駆体）	—	—	—	0.50
エタノール（溶媒）	0.50	0.50	0.50	0.50
ヘキサメチレンテトラミン （バッファ）	0.05	0.05	0.05	0.05

【0044】

【表10】

表11

	配合（グラムでの量）			
	グリーン	ブラック	レッド	ブラウン
ジベンテン（溶媒）	9.00	9.00	9.00	9.00
チバベルガスクリプト イエロー1-3R（色前駆体）	0.42	—	—	—
保土ヶ谷ブルーNC-1 （色前駆体）	0.08	—	—	—
コピケム（登録商標）4 ブラック（色前駆体）	—	0.17	—	—
コピケム（登録商標）34 ブラック（色前駆体）	—	0.17	—	—
保土ヶ谷ブラックNC-1 （色前駆体）	—	0.17	—	—
保土ヶ谷オレンジDCF （色前駆体）	—	—	0.47	—
コピケム（登録商標）7 グレープ（色前駆体）	—	—	0.03	0.38
保土ヶ谷グリーンDCF （色前駆体）	—	—	—	0.13
エタノール（溶媒）	0.50	0.50	0.50	0.50
ヘキサメチレンテトラミン （バッファ）	0.05	0.05	0.05	0.05

## 【0045】

比較の例で利用した処方 of 全ては、不安定であることが証明された。テスト前に、個々の処方を0.8  $\mu$ mのフィルターを通して濾過した。この濾過した材料も、未だ不安定であった。各処方を用いる前に、使用可能な溶液を得るために、サンプルを混合し、加熱しなければならなかった。数回（several times）濾過した後でも、色素は未だ溶液から沈殿した。比較例で与えられる処方は、室温である期間にわたって安定していない。

## 【0046】

例11および12は、ヨーロッパ特許公表第0017889号に記述された処方によって示される非常に貧弱な洗濯適性を説明する。それらの処方を、2つの織物についてテストした。織物Aは、50%ポリエステル/50%綿のブレンドであった。織物Bは、100%の綿織物であった。

## 【0047】

例11－比較例

洗濯および次いで中程度の熱で乾燥機に20分間晒した後に、それらの処方をテストした。折り曲げつつ (folded)、それらの織物をテストした。

## 【0048】

【表11】

サンプル	ΔE 洗浄値	
	A	B
パープル	29.03	32.35
イエロー	18.76	17.57
ブルー	5.49	7.67
オレンジ	24.84	25.85
グリーン	22.96	16.45
ブラック	6.63	6.39
レッド	21.23	22.11
ブラウン	15.64	15.92

## 【0049】

例12－比較例

洗濯、およびこれに続く風乾の後、それらの処方をテストした。それらの織物を、単層についてテストした。

【0050】

【表12】

サンプル	ΔE 洗淨値	
	A	B
パープル	34.41	36.66
イエロー	21.04	9.90
ブルー	7.91	5.61
オレンジ	18.59	19.07
グリーン	18.70	19.16
ブラック	16.58	18.67
レッド	18.12	19.30
ブラウン	13.03	15.18

【0051】

例1～9を例11～12（比較例）と比較することによって、本発明のマーキング組成物処方が、ヨーロッパ特許公表第0017889号に記述された処方と比べて、顕著により良好な洗濯適性を示すことが容易に理解できる。この点に関し、ヨーロッパ特許公表第0017889号に記述された処方が非常に「濃厚な」汚れを与える一方で、本発明の処方は「僅かな」汚れ、または更に良好な状態を示す。

【0052】

ある好ましい態様に重きを置いて本発明を記述したが、好ましい組成物およびシステムにおける変形が使用可能であり、本発明がここで特に記述した以外の方法で実施可能であると意図することは、当業者に明らかであろう。したがって、添付の請求項によって定義される精神および範囲内に包含される全ての修正を、本発明は含む。

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年6月1日(2000. 6. 1)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1つの色前駆体を含む組成物と；

発色用顕色剤を含むコーティングを有する基材と；

前記組成物を前記基材に適用して、 $\Delta E$ により定義される織物退色性(fugitivity)を示し、その $\Delta E$ が約5以下である少なくとも1つの色マークを形成するためのマーキング器具とを含むマーキングシステム。

【請求項2】 前記組成物が、界面活性剤、酸化防止剤、緩衝剤、難燃性付与剤、およびそれらの任意の組み合わせからなる群から選ばれる少なくとも1つの添加剤を更に含む請求項1のマーキングシステム。

【請求項3】 前記組成物が、3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸、2, 2-ビス[[3-[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1-オキソプロポキシ]メチル]1, 3-プロパンジイルエステル；ビタミンE；チニユビン；ブチル化ヒドロキシトルエン；ブチル化ヒドロキシアニソール；および、それらの任意の組み合わせからなる群から選ばれる少なくとも1つの酸化防止剤を含む請求項2のマーキングシステム。

【請求項4】 前記組成物が少なくとも1つの酸化防止剤を含み、且つそれが前記組成物の約1質量%(重量%)～約30質量%(重量%)の濃度で存在する請求項2のマーキングシステム。

【請求項5】 前記緩衝剤が、非水溶性の第3級アミンおよびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項2のマーキングシステム。

【請求項6】 前記非水溶性の第3級アミンが、トリブチルアミン、トリヘ

キシルアミン、トリドデシルアミン、トリデシルアミン、トリオクチルアミン、およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項5のマーキングシステム。

【請求項7】 前記少なくとも1つの非水溶性の第3級アミンが、前記組成物の約0.0002質量%（重量%）～約1.5質量%（重量%）の濃度で存在する請求項6のマーキングシステム。

【請求項8】 前記少なくとも1つの非水溶性の第3級アミンが、前記組成物の約0.05質量%（重量%）～約1.5質量%（重量%）の濃度で存在する請求項7のマーキングシステム。

【請求項9】 前記色前駆体が、前記組成物の約0.1質量%（重量%）～約10質量%（重量%）の濃度で存在する請求項1のマーキングシステム。

【請求項10】 前記色前駆体が、前記組成物の約0.5質量%（重量%）～約2質量%（重量%）の濃度で存在する請求項9のマーキングシステム。

【請求項11】 前記色前駆体が、少なくとも1つのロイコ色素中間体を含む請求項1のマーキングシステム。

【請求項12】 前記ロイコ色素中間体が水溶性でない請求項11のマーキングシステム。

【請求項13】 前記マーキング組成物が、約6以下の親水-親油性バランスを有する少なくとも1つの界面活性剤を含む請求項2のマーキングシステム。

【請求項14】 前記マーキング組成物が、界面活性剤ブレンドを形成する少なくとも1つの界面活性剤を含み、その界面活性剤ブレンドが約3～約6の親水-親油性バランスを有する請求項2のマーキング組成物。

【請求項15】 前記マーキング組成物が、アセチレン性ジオールベースの界面活性剤、エトキシ化アセチレン性ジオール、含水二塩基性エステルマイクロエマルジョン濃縮物、およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる少なくとも1つの界面活性剤を含む請求項2のマーキング組成物組成物。

【請求項16】 前記ロイコ色素中間体が、ジアリールフタリド色素、フルオラン色素、インドリフタリド色素、アシルリュエコアジン色素、ロイコオーラミン色素、スピロピラン色素、ローダミンラクタム色素、トリアリールメタン色

素、クロメン色素、およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項1のマーキングシステム。

【請求項17】 前記ロイコ色素中間体が、スピロ(12H-ベンゾ(a)キサンテン-12, 1'-(3'H)-イソベンゾフラン-3'-オン, 9-(ジエチルアミノ)、3-[ブチル-2-メチルインドール-3-イル]-3-(1-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)-1(3H)イソベンゾフラノン、2'-フェニルアミノ-3'-メチル-6'-(ジブチルイルアミノ)-スピロ[イソベンゾフラン-1(3H), 9'-(9H)-キサンテン]-3-オン、置換されたフタリド、コピケム(登録商標)7グレープ、2'-ジ(フェニルメチル)アミノ-6'-(ジエチルアミノ)スピロ(イソベンゾフラン-1(3H), 9'-(9H)キサンテン)-3-オンからなる群から選ばれる請求項11のマーキングシステム。

【請求項18】 前記マーキング組成物が、少なくとも1つの溶媒を更に含む請求項1のマーキングシステム。

【請求項19】 前記少なくとも1つの溶媒が、前記組成物の約30質量%(重量%)~約90質量%(重量%)の濃度で存在する請求項1のマーキングシステム。

【請求項20】 前記少なくとも1つの溶媒が、ジメチルアジペート、ジエチルスクシネート、ジブチルフタレート、塩素化フッ素化トルエン、およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項18のマーキングシステム。

【請求項21】 前記コーティングが更にバインダーを含む請求項1のマーキングシステム。

【請求項22】 前記バインダーが、スターチ変性ラテックスである請求項21のマーキングシステム。

【請求項23】 前記コーティングが、バインダーを架橋するための架橋剤を更に含む請求項21マーキングシステム。

【請求項24】 前記架橋剤が、ジルコニウム塩、亜鉛塩およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項22のマーキングシステム。

【請求項25】 前記基材が、紙およびプラスチックからなる群から選ばれ

る材料から形成される請求項1のマーキングシステム。

【請求項26】 前記顕色剤が、ルイス酸およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項1のマーキングシステム。

【請求項27】 前記ルイス酸が、活性化クレー、フェノール樹脂、亜鉛含有樹脂およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項26のマーキングシステム。

【請求項28】 前記ルイス酸が、亜鉛含有樹脂およびそれらの組み合わせから選ばれる請求項27のマーキングシステム。

【請求項29】 前記顕色剤が、亜鉛化されたカルボン酸樹脂を含む請求項26のマーキングシステム。

【請求項30】 前記顕色剤が、コーティングの少なくとも12質量%（重量%）の濃度で存在する請求項1のマーキングシステム。

【請求項31】 前記顕色剤が水中に分散される請求項1のマーキングシステム。

【請求項32】 前記コーティングが、中空セル形成剤を更に含む請求項1のマーキングシステム。

【請求項33】 前記中空セル形成剤が炭酸カルシウムを含む請求項32のマーキングシステム。

【請求項34】 前記コーティングが、基材表面の平方メートル当たり少なくとも約10グラムの乾燥コーティングの濃度で配置される請求項1のマーキングシステム。

【請求項35】 前記マーキング器具が、マーカー、絵筆、鉛筆、ペン、スタンプ、スタンプパッドおよびクレヨンからなる群から選ばれる請求項1のマーキングシステム。

【請求項36】 前記基材が、前記マーキング器具が前記組成物を前記基材に適用した際に破裂可能なカプセル化された溶媒を更に含む請求項1のマーキングシステム。

【請求項37】 前記色マークが、 $\Delta E$ により定義される織物退色性を示し、その $\Delta E$ が約3以下である請求項1のマーキングシステム。

【請求項38】 前記マーキング組成物が、少なくとも1つの色素ブロッカーを更に含む請求項1のマーキングシステム。

【請求項39】 前記少なくとも1つの色素ブロッカーが、ノボラックエポキシおよびタンニン酸からなる群から選ばれる請求項38のマーキングシステム。

【請求項40】 前記少なくとも1つの色素ブロッカーが、マーキング組成物の約0.5質量%（重量%）～約15質量%（重量%）の濃度で存在する請求項38のマーキング組成物。

【請求項41】 前記マーキング組成物が、トリスノニルフォニルホスファイト、臭素化塩素化オレフィン、およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる少なくとも1つの難燃性付与剤を含む請求項2のマーキングシステム。

【請求項42】 前記コーティングが、少なくとも1つの可塑剤を更に含む請求項1のマーキングシステム。

【請求項43】 前記可塑剤が、サイトレートエステル、ジブチルフタレート、およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項42のマーキングシステム。

【請求項44】 前記基材が、少なくとも1つの可塑剤がマイクロカプセル中に組み込まれたマイクロカプセルを更に含む請求項42のマーキングシステム。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】

水に関して、水のインクルージョンを高めるために、二塩基エステルマイクロエマルジョン濃縮物（例えばデュポン社から入手可能な二塩基エステルマイクロエマルジョン濃縮物）が利用できる。この点については、時期尚早の発色の可能性のため、水はシステムにおいて典型的には望ましくない。水がルイス酸のよう

に作用して、偶然の発色を開始する可能性があると考えられる。しかしながら、マーキング組成物において色素を可溶化するために用いられるいくつかの溶媒は、干渉なしに「攻撃」する（すなわち、基材コーティングにおいて、顕色剤または発現された色を溶解する）可能性がある。その結果、発現された色が、望ましくないことに皮膚、衣類または家庭用表面へ転写する可能性がある。このような顕色剤攻撃性の溶媒を使用するとき、例えばマイクロエマルジョン濃縮物による水のインクルージョンは、有益に、この発現された色の望ましくない転写に対する「バリア」を与える。特に、水が急速に蒸発する（*flashes off*）（例えば、ほんの秒または数秒後）まで、水は、溶媒がコーティング組成物と反応するのを妨げる。この遅延は、色転写または「ピックアップ」を十分に防ぐ。更に、水の存在による時期尚早の着色を防ぐために、好ましくは水溶性アミン等の緩衝剤で前もって水を中和できる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】

例えばハロゲン含有難燃性付与剤等の従来のタイプの難燃性付与剤は、本発明のマーキング組成物中に所望により使用できる。難燃性付与剤の適当な例は、トリスノニルフォニル（*phonyl*）ホスファイト（例えば、オハイオ州ドーバーのドーバーケミカル社から商業的に入手可能なドーバーフォス（*DOVERPHOS*）4（登録商標））、液体の臭素化、塩素化オレフィン（例えば、オハイオ州ドーバーのドーバーケミカル社から商業的に入手可能なドーバーガード（*DOVERGUARD*）8426）、およびそれらの組み合わせを含む。それらがマーカ―およびマーキング器具において見い出されるプラスチック等の特に関連する（*associated*）材料の引火（*ignition*）を防ぐため、難燃性付与剤は特に好ましい。約280°F（約137℃）未満の引火点を有する溶媒を使用するマーキング組成物において、難燃性付与剤は更に有用である。更に、色素可溶化剤として役に立つという付加さ

れた利益を、難燃性付与剤がしばしば与える可能性があることが見出された。したがって、難燃性付与剤の濃度は、好ましくはマーキング組成物中の溶媒の約25質量%（重量%）～約100質量%（重量%）の範囲である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】

加えて、マーキング組成物は、好ましくは、例えばノボラックエポキシ、タンニン酸、およびそれらの任意の組み合わせ等の少なくとも1つの色素ブロッカーをも含むことができる。色素ブロッカーは、マーキング組成物中へのインクルージョンのために選ばれた前記の適当な溶媒等の有機溶媒中に可溶なことが好ましい。有利なことに、高温で操作される洗濯機、および高温で操作される衣服乾燥機で典型的に遭遇するように、特に織物が高温に晒された際に、色素ブロッカーは織物上の発色を防止または抑制する。好ましくは、色素ブロッカーは、マーキング組成物の約0.5質量%（重量%）から、マーキング組成物の約15質量%（重量%）までの濃度で与えられる。最も好ましくは、色素ブロッカーは、マーキング組成物の約0.5質量%（重量%）～約3質量%（重量%）の濃度で与えられる。

【手続補正書】

【提出日】平成13年1月18日(2001. 1. 18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1つの色前駆体を含む組成物と；

発色用顕色剤を含むコーティングを有する基材と；

前記組成物を前記基材に適用して、 $\Delta E$ により定義される織物逃散性を示し、その $\Delta E$ が約5以下である少なくとも1つの色マークを形成するためのマーキング器具とを含むマーキングシステム。

【請求項2】 前記組成物が、界面活性剤、酸化防止剤、緩衝剤、難燃性付与剤、およびそれらの任意の組み合わせからなる群から選ばれる少なくとも1つの添加剤を更に含む請求項1のマーキングシステム。

【請求項3】 前記組成物が、3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸、2, 2-ビス[[3-[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1-オキソプロポキシ]メチル] 1, 3-プロパンジイルエステル；ビタミンE；チニユビン；ブチル化ヒドロキシトルエン；ブチル化ヒドロキシアニソール；および、それらの任意の組み合わせからなる群から選ばれる少なくとも1つの酸化防止剤を含む請求項2のマーキングシステム。

【請求項4】 前記組成物が少なくとも1つの酸化防止剤を含み、且つそれが前記組成物の約1質量%（重量%）～約30質量%（重量%）の濃度で存在する請求項2のマーキングシステム。

【請求項5】 前記緩衝剤が、非水溶性の第3級アミンおよびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項2のマーキングシステム。

【請求項6】 前記非水溶性の第3級アミンが、トリブチルアミン、トリヘ

キシルアミン、トリドデシルアミン、トリデシルアミン、トリオクチルアミン、およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項5のマーキングシステム。

【請求項7】 前記少なくとも1つの非水溶性の第3級アミンが、前記組成物の約0.0002質量%（重量%）～約1.5質量%（重量%）の濃度で存在する請求項6のマーキングシステム。

【請求項8】 前記少なくとも1つの非水溶性の第3級アミンが、前記組成物の約0.05質量%（重量%）～約1.5質量%（重量%）の濃度で存在する請求項7のマーキングシステム。

【請求項9】 前記色前駆体が、前記組成物の約0.1質量%（重量%）～約10質量%（重量%）の濃度で存在する請求項1のマーキングシステム。

【請求項10】 前記色前駆体が、前記組成物の約0.5質量%（重量%）～約2質量%（重量%）の濃度で存在する請求項9のマーキングシステム。

【請求項11】 前記色前駆体が、少なくとも1つのロイコ色素中間体を含む請求項1のマーキングシステム。

【請求項12】 前記ロイコ色素中間体が水溶性でない請求項11のマーキングシステム。

【請求項13】 前記マーキング組成物が、約6以下の親水-親油性バランスを有する少なくとも1つの界面活性剤を含む請求項2のマーキングシステム。

【請求項14】 前記マーキング組成物が、界面活性剤ブレンドを形成する少なくとも1つの界面活性剤を含み、その界面活性剤ブレンドが約3～約6の親水-親油性バランスを有する請求項2のマーキング組成物。

【請求項15】 前記マーキング組成物が、アセチレン性ジオールベースの界面活性剤、エトキシル化アセチレン性ジオール、含水二塩基性エステルマイクロエマルジョン濃縮物、およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる少なくとも1つの界面活性剤を含む請求項2のマーキング組成物組成物。

【請求項16】 前記ロイコ色素中間体が、ジアリールフタリド色素、フルオラン色素、インドリフタリド色素、アシルリュエコアジン色素、ロイコオーラミン色素、スピロピラン色素、ローダミンラクタム色素、トリアリールメタン色

素、クロメン色素、およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項1のマーキングシステム。

【請求項17】 前記ロイコ色素中間体が、スピロ(12H-ベンゾ(a)キサンテン-12, 1'-(3'H)-イソベンゾフラン-3'-オン, 9-(ジエチルアミノ)、3-[ブチル-2-メチルインドール-3-イル]-3-(1-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)-1(3H)イソベンゾフラノン、2'-フェニルアミノ-3'-メチル-6'-(ジブチルイルアミノ)-スピロ[イソベンゾフラン-1(3H), 9'-(9H)-キサンテン]-3-オン、置換されたフタリド、コピケム(登録商標)7グレープ、2'-ジ(フェニルメチル)アミノ-6'-(ジエチルアミノ)スピロ(イソベンゾフラン-1(3H), 9'-(9H)キサンテン)-3-オンからなる群から選ばれる請求項11のマーキングシステム。

【請求項18】 前記マーキング組成物が、少なくとも1つの溶媒を更に含む請求項1のマーキングシステム。

【請求項19】 前記少なくとも1つの溶媒が、前記組成物の約30質量%(重量%)～約90質量%(重量%)の濃度で存在する請求項1のマーキングシステム。

【請求項20】 前記少なくとも1つの溶媒が、ジメチルアジペート、ジエチルスクシネート、ジブチルフタレート、塩素化フッ素化トルエン、およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項18のマーキングシステム。

【請求項21】 前記コーティングが更にバインダーを含む請求項1のマーキングシステム。

【請求項22】 前記バインダーが、スターチ変性ラテックスである請求項21のマーキングシステム。

【請求項23】 前記コーティングが、バインダーを架橋するための架橋剤を更に含む請求項21マーキングシステム。

【請求項24】 前記架橋剤が、ジルコニウム塩、亜鉛塩およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項22のマーキングシステム。

【請求項25】 前記基材が、紙およびプラスチックからなる群から選ばれ

る材料から形成される請求項1のマーキングシステム。

【請求項26】 前記顕色剤が、ルイス酸およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項1のマーキングシステム。

【請求項27】 前記ルイス酸が、活性化クレー、フェノール樹脂、亜鉛含有樹脂およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項26のマーキングシステム。

【請求項28】 前記ルイス酸が、亜鉛含有樹脂およびそれらの組み合わせから選ばれる請求項27のマーキングシステム。

【請求項29】 前記顕色剤が、亜鉛化されたカルボン酸樹脂を含む請求項26のマーキングシステム。

【請求項30】 前記顕色剤が、コーティングの少なくとも12質量%（重量%）の濃度で存在する請求項1のマーキングシステム。

【請求項31】 前記顕色剤が水中に分散される請求項1のマーキングシステム。

【請求項32】 前記コーティングが、中空セル形成剤を更に含む請求項1のマーキングシステム。

【請求項33】 前記中空セル形成剤が炭酸カルシウムを含む請求項32のマーキングシステム。

【請求項34】 前記コーティングが、基材表面の平方メートル当たり少なくとも約10グラムの乾燥コーティングの濃度で配置される請求項1のマーキングシステム。

【請求項35】 前記マーキング器具が、マーカー、絵筆、鉛筆、ペン、スタンプ、スタンプパッドおよびクレヨンからなる群から選ばれる請求項1のマーキングシステム。

【請求項36】 前記基材が、前記マーキング器具が前記組成物を前記基材に適用した際に破裂可能なカプセル化された溶媒を更に含む請求項1のマーキングシステム。

【請求項37】 前記色マークが、 $\Delta E$ により定義される織物逃散性を示し、その $\Delta E$ が約3以下である請求項1のマーキングシステム。

【請求項38】 前記マーキング組成物が、少なくとも1つの色素ブロッカーを更に含む請求項1のマーキングシステム。

【請求項39】 前記少なくとも1つの色素ブロッカーが、ノボラックエポキシおよびタンニン酸からなる群から選ばれる請求項38のマーキングシステム。

【請求項40】 前記少なくとも1つの色素ブロッカーが、マーキング組成物の約0.5質量%（重量%）～約15質量%（重量%）の濃度で存在する請求項38のマーキング組成物。

【請求項41】 前記マーキング組成物が、トリスノニルフォニルホスファイト、臭素化塩素化オレフィン、およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる少なくとも1つの難燃性付与剤を含む請求項2のマーキングシステム。

【請求項42】 前記コーティングが、少なくとも1つの可塑剤を更に含む請求項1のマーキングシステム。

【請求項43】 前記可塑剤が、サイトレートエステル、ジブチルフタレート、およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項42のマーキングシステム。

【請求項44】 前記基材が、少なくとも1つの可塑剤がマイクロカプセル中に組み込まれたマイクロカプセルを更に含む請求項42のマーキングシステム。

【請求項45】 前記組成物が少なくとも1つの酸化防止剤を含み、その少なくとも1つの酸化防止剤が、3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸、2,2-ビス[[3-[3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1-オキソプロポキシ]メチル]-1,3-プロパンジイルエステルを含む請求項2のマーキングシステム。

【請求項46】 前記組成物が少なくとも1つの緩衝剤を含み、その少なくとも1つの緩衝剤が、トリヘキシルアミン、トリデシルアミン、またはそれらの組み合わせを含む請求項2のマーキングシステム。

【請求項47】 前記組成物が少なくとも1つの界面活性剤を含み、その少なくとも1つの界面活性剤が、アセチレン性ジオールベースの界面活性剤、エト

キシル化アセチレン性ジオールベースの界面活性剤、またはそれらの組み合わせを含む請求項2のマーキングシステム。

【請求項48】 前記組成物が少なくとも1つの界面活性剤、少なくとも1つの酸化防止剤、および少なくとも1つの緩衝剤を含む請求項1のマーキングシステム。

【請求項49】 更に難燃性付与剤を含む請求項48のマーキングシステム。

【請求項50】 前記少なくとも1つの酸化防止剤が、3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸、2, 2-ビス[[3-[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1-オキソプロポキシ]メチル]1, 3-プロパンジイルエステルを含み；前記少なくとも1つの緩衝剤が、トリヘキシルアミン、トリデシルアミン、またはそれらの組み合わせを含み；且つ前記少なくとも1つの界面活性剤が、アセチレン性ジオールベースの界面活性剤、エトキシル化アセチレン性ベースのジオール、またはそれらの組み合わせを含む請求項48のマーキングシステム。

【請求項51】 前記少なくとも1つの酸化防止剤が、3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸、2, 2-ビス[[3-[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1-オキソプロポキシ]メチル]1, 3-プロパンジイルエステルを含み；前記少なくとも1つの緩衝剤が、トリヘキシルアミン、トリデシルアミン、またはそれらの組み合わせを含み；且つ前記少なくとも1つの界面活性剤が、アセチレン性ジオールベースの界面活性剤、エトキシル化アセチレン性ジオールベースの界面活性剤、またはそれらの組み合わせを含む請求項2のマーキングシステム。

【請求項52】 少なくとも1つの色前駆体と；界面活性剤、酸化防止剤、緩衝剤、難燃性付与剤、色素ブロkker、およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる少なくとも1つの添加剤とを含む組成物と；

発色用顕色剤を含むコーティングを有する基材と；

前記組成物を前記基材に適用して、少なくとも1つの色マークを形成するためのマーキング器具とを含むマーキングシステム。

【請求項53】 前記組成物が少なくとも1つの界面活性剤、少なくとも1つの酸化防止剤、および少なくとも1つの緩衝剤を含む請求項52のマーキングシステム。

【請求項54】 前記少なくとも1つの酸化防止剤が、3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸、2, 2-ビス[[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1-オキソプロポキシ]メチル] 1, 3-プロパンジイルエステルを含む請求項53のマーキングシステム。

【請求項55】 前記少なくとも1つの緩衝剤が、トリヘキシルアミン、トリデシルアミン、またはそれらの組み合わせを含む請求項53のマーキングシステム。

【請求項56】 前記少なくとも1つの界面活性剤が、アセチレン性ジオールベースの界面活性剤、エトキシ化アセチレン性ジオールベースの界面活性剤、またはそれらの組み合わせを含む請求項53のマーキングシステム。

【請求項57】 前記少なくとも1つの酸化防止剤が、3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸、2, 2-ビス[[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1-オキソプロポキシ]メチル] 1, 3-プロパンジイルエステルを含み；前記少なくとも1つの緩衝剤が、トリヘキシルアミン、トリデシルアミン、またはそれらの組み合わせを含み；且つ前記少なくとも1つの界面活性剤が、アセチレン性ジオールベースの界面活性剤、エトキシ化アセチレン性ジオールベースの界面活性剤、またはそれらの組み合わせを含む請求項53のマーキングシステム。

## 【手続補正書】

【提出日】平成13年4月9日(2001. 4. 9)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【0017】

アミンは、組成物の約0.0002質量%(重量%)程度に低い濃度で効果的でありえる。好ましくは、アミンは組成物の約0.05質量%(重量%)～約1.50質量%(重量%)の濃度で存在する。アミンは、例えばトリブチルアミン、トリドデシルアミン、アミンはジメチルピペリドン(DMPD)、ジシクロヘキシルアミン(DCHA)、4,4'-メチレンビスシクロヘキサジアミン、ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデカ-7-エン-1,8、混合されたポリシクロ脂肪族アミン、テトラメチルプロピレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノデカン、1,12-ジアミノドデカン、オクタデシルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン、ジェファーマミン(Jeffamine)D-230、ジェファーマミンXTJ-502、ジェファーマミンXTJ-504、ジェファーマミンXTJ-510、ジェファーマミンT-5000、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、またはそれらの組み合わせから選ぶことができる。ジェファーマミン製品は、ハンツマン(Huntsman)社から商業的に入手可能である点に注意すべきである。第1級、第2級、第3級および第4級アミンを選ぶことができるが、第3級アミン(例えばトリブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン等)、および、それらの組み合わせが最も良く作用し、一般に毒性の最も低い順序を示す。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

## 【補正方法】 変更

## 【補正内容】

## 【0019】

任意の効果的な量における界面活性剤も、本発明の好ましいマーキング組成物において有用である。適当な界面活性剤の例は、例えば、アセチレン性ジオールベースの化合物、例えば、2-エチルヘキサノール溶媒中のテトラメチルデシネジオール (decynediol) (エアプロダクツ社から商業的に入手可能なスルフィノール (Surfynol) 104A等)、エトキシシラ化アセチレン性ジオール (エアプロダクツ社から商業的に入手可能なダイノール604等)、ウィトコネート (Witconate) P-1059、ウィトコアミド (Witcoamide) 511、ウィトコアミド5138、スルフィノールCT-71、スルフィノールCT-111、スルフィノールCT-131、スルフィノールTG、DBEマイクロエマルジョン (Microemulsion)、フルオラッド (Fluorad) FC-431、フルオラッドFC-430、スルフィノール104A、ダイノール604およびそれらの組み合わせ等を含む。Witco製品はウィトコ社 (Witco Corporation) から商業的に入手可能であり、フルオラッド製品は、3M社から商業的に入手可能である点に注意すべきである。好ましくは、界面活性剤はマーキング組成物の約1質量% (重量%) ~ 約30質量% (重量%) の濃度で与えられる。洗濯される際に織物上での色素の再析出防止剤として作用するため、および色素溶解性を改善するために、組成物の粘度および表面張力等の性質を修正するために、界面活性剤が配置される。好ましくは、界面活性剤または組み合わせられた界面活性剤は、約6以下、より好ましくは約3~約6の親水-親油性バランススコアを有する。この点については、親水-親油性バランス (HLB) が0から14の範囲のスケールの評価である点に注意すべきである。スコアは、界面活性剤の相対的な親油性および親水性を同定する。約3~約6のHLBスコアを有する界面活性剤は、それらの界面活性剤が親水性であるより、より疎水性であるため最も好ましく、それゆえに、水中より、より多く溶媒中に可溶であるが、未だ水にも部分的に可溶である。有利なことに、界面活性剤を混合するときでも、所望のHLB評価は達成できる。例えば、スルフィノールTGは、単独で使用するためにあまりに高いHLBを有す

る。しかしながら、スルフィノールTGは、遙かに低いHLBを有する界面活性剤と組み合わせて、それらの組み合わせ界面活性剤が約3～6の範囲内に入る最も望ましいHLBを有することができる。このように、好ましい界面活性剤は、色素溶解性を高めさせ、織物の汚れを避けるために織物からなお洗浄させる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】

例えばハロゲン含有難燃性付与剤等の従来のタイプの難燃性付与剤は、本発明のマーキング組成物中に所望により使用できる。難燃性付与剤の適当な例は、トリスノニルフェノールホスファイト（例えば、オハイオ州ドーバーのドーバーケミカル社から商業的に入手可能なドーバーフォス（DOVERPHOS）4（登録商標））、液体の臭素化、塩素化オレフィン（例えば、オハイオ州ドーバーのドーバーケミカル社から商業的に入手可能なドーバーガード（DOVERGUARD）8426）、およびそれらの組み合わせを含む。それらがマーカールおよびマーキング器具において見いだされるプラスチック等の特に関連する（associated）材料の引火（ignition）を防ぐため、難燃性付与剤は特に好ましい。約280°F（約137°C）未満の引火点を有する溶媒を使用するマーキング組成物において、難燃性付与剤は更に有用である。更に、色素可溶化剤として役に立つという付加された利益を、難燃性付与剤がしばしば与える可能性があることが見出された。したがって、難燃性付与剤の濃度は、好ましくはマーキング組成物中の溶媒の約25質量%（重量%）～約100質量%（重量%）の範囲である。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 99/11207

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B41M3/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B41M C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 017 889 A (KORES HOLDING ZUG AG) 29 October 1980 (1980-10-29) cited in the application  examples claims 1,7-16	1,2,4,5, 10-12, 16,18, 19,21, 25,26, 31,35
X	US 4 525 214 A (PANKEN IRVING) 25 June 1985 (1985-06-25)  examples 1,2; table 1 claims	1,2,9, 18-21, 25-29,35
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "B" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  30 August 1999		Date of mailing of the international search report  06/09/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Martins Lopes, L

Form PCT/ISA210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 99/11207

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	GB 2 330 556 A (ZENECA LTD) 28 April 1999 (1999-04-28)  page 1, line 14 - line 28 page 4, line 3 - line 11 claims 1,2,8 -----	1,2,9, 11,12, 16,18, 19,21, 25-27
X	US 4 263 047 A (MIYAMOTO AKIO ET AL) 21 April 1981 (1981-04-21)  column 5, line 39 - column 6, line 55 claims -----	1,2,9, 11,12, 18,19, 21,25-30
A	US 4 374 671 A (HAYASHI TAKAO ET AL) 22 February 1983 (1983-02-22) column 5, line 42 - column 6, line 19 examples claims -----	1-45
A	EP 0 610 739 A (KAWASHIMA KIYOHARU) 17 August 1994 (1994-08-17) claim 1 -----	1-45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 99/11207

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0017889 A	29-10-1980	AT 371406 B	15-11-1982
		JP 55147575 A	17-11-1980
		AT 272479 A	15-11-1982
US 4525214 A	25-06-1985	NONE	
GB 2330556 A	28-04-1999	NONE	
US 4263047 A	21-04-1981	JP 1381284 C	28-05-1987
		JP 55038826 A	18-03-1980
		JP 61050110 B	01-11-1986
		DE 2935860 A	20-03-1980
		GB 2033417 A, B	21-05-1980
US 4374671 A	22-02-1983	JP 49013451 B	01-04-1974
		JP 49013454 B	01-04-1974
		JP 49027134 B	15-07-1974
		AU 3388271 A	21-06-1973
		BE 773071 A	17-01-1972
		CA 944559 A	02-04-1974
		DE 2147585 A	20-04-1972
		FR 2108555 A	19-05-1972
		GB 1329065 A	05-09-1973
		IE 36795 B	02-03-1977
EP 0610739 A	17-08-1994	JP 7112578 A	02-05-1995
		CN 1106750 A, B	16-08-1995
		DE 69404491 D	04-09-1997
		DE 69404491 T	04-12-1997
		ES 2106377 T	01-11-1997
		US 5415434 A	16-05-1995

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1998)

## フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW

(72)発明者 アーバンスキー, アーサー エヌ.

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18013,

バンゴー, リッチモンド ロード 1372

Fターム(参考) 2C350 GA04 NA05 NA19 NC01

2H085 AA07 AA20 BB02 BB04 BB06

BB10 BB12 BB22 CC01 CD15

DD01 DD03 DD13 DD38 DD40

DD42 DD45 DD46 DD49 FE03

4J039 AB01 AE02 AE05 BA16 BA23

BA30 BA31 BC05 BC09 BC12

BC16 BC19 BC20 BC29 BC31

BC33 BC50 BC56 BC65 BC68

BD03 BE12 BE13 BE22 BE24

BE25 BE30 CA06 CA09 FA02

GA07 GA26 GA30 GA32